

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/10403 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: A61K 7/50,
C11D 1/825, 1/94, 1/14

[DE/DE]: Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DE). EG-
GERS, Anke [DE/DE]; Fürstenwall 137, D-40215 Düssel-
dorf (DE). NIEENDICK, Claus [DE/DE]; Robert-Wirich-
Str. 21, D-47807 Krefeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07328

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Juli 2000 (28.07.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(30) Angaben zur Priorität:
199 37 298.5 6. August 1999 (06.08.1999) DE

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE];
Henkelstr. 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HENSEN, Hermann

(54) Title: AQUEOUS PEARLY LUSTER DISPERSIONS CONTAINING ALKOXYLATED CARBOXYLIC ACID ESTERS

WO 01/10403 A1

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE PERLGLANZDISPERSIONEN ALKOYLIERTE CARBONSÄUREESTER ENTHALTEND

(57) Abstract: The invention relates to novel aqueous pearly luster concentrates containing, in relation to the non-aqueous fraction:
(a) 1 to 99 percent by weight of alkoxyated carboxylic acid ester, (b) 0 to 90 percent by weight of anionic, non-ionic, cationic,
ampholytic and/or zwitterionic emulsifiers, (c) 1 to 50 percent by weight of pearly luster waxes in addition to (d) 0 to 40 percent by
weight polyols, with the proviso that said proportions are complemented with other auxiliary agents and adjuvants to obtain 100 %.

(57) Zusammenfassung: Es werden neue wässrige Perlglanzkonzentrate vorgeschlagen, enthaltend - bezogen auf den nichtwässri-
gen Anteil - (a) 1 bis 99 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester, (b) 0 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, amphi-
lytische und/oder zwitterionische Emulgatoren, (c) 1 bis 50 Gew.-% Perlglanzwachse sowie (d) 0 bis 40 Gew.-% Polyole, mit der
Mengeangabe, dass sich die Mengenangaben mit weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

WÄSSRIGE PERLGLANZDISPERSIONEN ALKOYLIERTE CARBONSÄUREESTER ENTHALTEND

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft wäßrige Perlglanzkonzentrate mit einem Gehalt an alkoxylierten Carbonsäureestern, Perlglanzwachsen sowie gegebenenfalls weiteren Emulgatoren und/oder Polyolen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von perlglänzenden oberflächenaktiven Zubereitungen unter Verwendung der Konzentrate sowie die Verwendung der alkoxylierten Carbonsäureester als Emulgatoren zur Herstellung von Perlglanzkonzentraten.

Stand der Technik

Der weich schimmernde Glanz von Perlen hat auf den Menschen schon seit Jahrtausenden eine besondere Faszination ausgeübt. Es ist daher kein Wunder, daß die Hersteller von kosmetischen Zubereitungen versuchen, ihren Produkten ein attraktives, wertvolles und gehaltvolles Erscheinungsbild zu verleihen. Der erste seit dem Mittelalter in der Kosmetik eingesetzte Perlglanz war eine perlglänzende Paste aus natürlichen Fischeschuppen. Zu Anfang dieses Jahrhunderts entdeckte man, daß Wismut-oxidchloride ebenfalls in der Lage sind, Perlglanz zu erzeugen. Für die moderne Kosmetik sind hingegen Perlglanzwachse, insbesondere vom Typ der Glycolmono- und -difettsäureester von Bedeutung, die überwiegend zur Erzeugung von Perlglanz in Haarshampoos und Duschgelen eingesetzt werden. Eine Übersicht zu modernen, perlglänzenden Formulierungen findet sich von A. Ansmann und R. Kawa in *Parf. Kosm.* **75**, 578 (1994).

Der Stand der Technik kennt eine Vielzahl von Formulierungen, die oberflächenaktiven Mitteln den gewünschten Perlglanz verleihen. So sind beispielsweise aus den beiden Deutschen Patentanmeldungen **DE 3843572 A1** und **DE 4103551 A1** (Henkel) Perlglanzkonzentrate in Form fließfähiger wäßriger Dispersionen bekannt, die 15 bis 40 Gew.-% perlglänzender Komponenten, 5 bis 55 Gew.-% Emulgatoren und 0,1 bis 5 bzw. 15 bis 40 Gew.-% Polyole enthalten. Bei den Perlglanzwachsen handelt es sich um acylierte Polyalkylenglycole, Monoalkanolamide, lineare, gesättigte Fettsäuren oder Ketosulfone. In den beiden Europäischen Patentschriften **EP 0181773 B1** und **EP 0285389 B1** (Procter & Gamble) werden

Shampoozusammensetzungen vorgeschlagen, die Tenside, nichtflüchtige Silicone und Perlglanzwaxse enthalten. Gegenstand der Europäischen Patentanmeldung EP 0205922 A2 (Henkel) sind fließfähige Perlglanzkonzentrate, die 5 bis 15 Gew.-% acylierte Polyglycole, 1 bis 6 Gew.-% Fettsäuremonoethanolamide und 1 bis 5 Gew.-% nichtionische Emulgatoren enthalten. Gemäß der Lehre der Europäischen Patentschrift EP 0569843 B1 (Hoechst) lassen sich nichtionische, fließfähige Perlglanzdispersionen auch erhalten, indem man Mischungen von 5 bis 30 Gew.-% acylierten Polyglycolen und 0,1 bis 20 Gew.-% ausgewählten nichtionischen Tensiden herstellt. Aus der Europäischen Patentanmeldung EP 0581193 A1 (Hoechst) sind ferner fließfähige, konservierungsmittelfreie Perlglanzdispersionen bekannt, die acylierte Polyglycolether, Betaine, Aniontenside und Glycerin enthalten. Schließlich wird in der Europäischen Patentanmeldung EP 0684302 A1 (Th.Goldschmidt) die Verwendung von Polyglycerinestern als Kristallisationshilfsmittel für die Herstellung von Perlglanzkonzentraten vorgeschlagen.

Trotz der Vielzahl von Mitteln besteht im Markt ein ständiges Bedürfnis nach neuen Perlglanzwachsen, die sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik auch bei verminderter Einsatzmenge durch einen brillanten Glanz auszeichnen, die die Mitverwendung kritischer Inhaltsstoffe wie beispielsweise von Siliconen zulassen, ohne daß die Stabilität der Formulierungen beeinträchtigt wird, gleichzeitig über Estergruppen verfügen, damit eine ausreichende biologische Abbaubarkeit gewährleistet ist und die insbesondere in konzentrierter Form noch leicht beweglich und damit handhabbar sind. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue Perlglanzkonzentrate mit dem geschilderten komplexen Anforderungsprofil zur Verfügung zu stellen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil -

- (a) 1 bis 99 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester,
- (b) 0 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren,
- (c) 1 bis 50 Gew.-% Perlglanzwaxse sowie
- (d) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Einsatz von alkoxylierten Carbonsäureestern als nicht-ionische Emulgatoren die Herstellung von Konzentraten erlaubt, die ausgezeichnete perlglänzende Eigenschaften besitzen und sich gegenüber den Produkten des Stands der Technik durch eine höhere Brillanz bei geringerer Einsatzmenge, besondere Feinteiligkeit und Lagerstabilität auszeichnen. Die nichtionischen Emulgatoren sind leicht biologisch abbaubar, in konzentrierter Form dünnflüssig und erlauben auch die Einarbeitung von problematischen Inhaltsstoffen wie beispielsweise Siliconen in kosmetische Zubereitungen.

Alkoxylierte Carbonsäureester

Alkoxylierte Carbonsäureester, welche die Komponente (a) bilden, sind aus dem Stand der Technik bekannt. So sind beispielsweise derartige alkoxylierte Carbonsäureester durch Reaktion von alkoxylierten Carbonsäuren mit Alkoholen zugänglich. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen jedoch durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt, insbesondere unter Verwendung von calciniertem Hydrotalcit gemäß der Deutschen Offenlegungsschrift DE 3914131 A, die Verbindungen mit einer eingeschränkten Homolgenverteilung liefern. Nach diesem Verfahren können sowohl Carbonsäureester von einwertigen Alkoholen als auch von mehrwertigen Alkoholen alkoxyliert werden. Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung werden alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) eingesetzt,



in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 30 C-Atomen, $AlkO$ für Alkylenoxid, n für Zahlen von 1 bis 30 und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht. $AlkO$ steht für die Alkylenoxide, die mit den Carbonsäureestern umgesetzt werden und umfassen Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere Ethylenoxid alleine.

Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I), in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 und insbesondere 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, $AlkO$ für Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, n durchschnittlich für Zahlen 5 bis 20 und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und insbesondere Methyl steht.

Bevorzugte Acylreste leiten sich von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft ab, insbesondere von linearen, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder

pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, zum Beispiel aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Beispiele für derartige Carbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und/oder Erucasäure.

Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I), in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, $AlkO$ für Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, n für Zahlen von 5 bis 20 und R^2 für einen Methylrest steht. Beispiele für derartige Verbindungen sind mit im Durchschnitt 5, 7, 9 oder 11 Mol Ethylenoxid alkoxylierte Laurinsäuremethylester, Kokosfettsäuremethylester und Talgfettsäuremethylester.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die alkoxylierten Carbonsäureester in Mengen von 1 bis 99, vorzugsweise 5 bis 45 und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% enthalten.

Emulgatoren

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können als weitere Emulgatoren nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
- Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alk(en)ylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z.B. Sorbit), Alkylglucosiden (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z.B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren

- Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE 1165574 PS und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin.
 - Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
 - Wollwachsalkohole;
 - Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate sowie
 - Polyalkylenglycole.

Die **Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid** an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE 2024051 PS als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Typische Beispiele für geeignete **Partialglyceride** sind Hydroxystearinsäuremonoglycerid, Hydroxystearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Ricinolsäuremonoglycerid, Ricinolsäurediglycerid, Linolsäuremonoglycerid, Linolsäurediglycerid, Linolensäuremonoglycerid, Linolensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid, Weinsäuremonoglycerid, Weinsäurediglycerid, Citronensäuremonoglycerid, Citronendiglycerid, Äpfelsäuremonoglycerid, Äpfelsäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Partialglyceride.

Als **Sorbitanester** kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantriisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandioleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoerucat, Sorbitansesquierucat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitanmonoricinoleat, Sor-

bitansesquirocinoleat, Sorbitandirocinoleat, Sorbitantricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitanditartrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.

Typische Beispiele für geeignete **Polyglycerinester** sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bellina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische.

Beispiele für weitere geeignete **Polyolester** sind die gegebenenfalls mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

Weiterhin können als Emulgatoren **ampholytische bzw. zwitterionische Tenside** verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammonium-glycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin.

Schließlich kommen auch **Kationtenside** als Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Typische Beispiele für geeignete **anionische Tenside** als Emulgatoren sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können die weiteren Emulgatoren in Mengen von 0 bis 90, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% enthalten.

Perlglanzwachse

Als Perlglanzwachse, die die Komponente (c) bilden, kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycol-ester; Fettsäurealkanolamide; Partialglyceride; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen; Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Fettsäuren und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

- **Alkylenglycolester.** Bei den Alkylenglycolestern handelt es sich üblicherweise um Mono- und/oder Diester von Alkylenglycolen, die der Formel (II) folgen,



in der R^3CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für Wasserstoff oder R^3CO und A für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und q für Zahlen von 1 bis 5 steht. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diester von Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol, Trie-

thylenglycol oder Tetraethylenglycol mit Fettsäuren mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen als da sind: Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethylenglycolmono- und/oder -distearat.

- **Fettsäurealkanolamide.** Fettsäurealkanolamide, die als Perlglanzwachse in Frage kommen, folgen der Formel (III),



in der R^5CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^6 für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und B für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte von Ethanolamin, Methylethanolamin, Diethanolamin, Propanolamin, Methylpropanolamin und Dipropanolamin sowie deren Mischungen mit Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Stearinsäureethanolamid.

- **Partialglyceride.** Partialglyceride, die über Perlglanzeigenschaften verfügen, stellen Mono- und/oder Diester des Glycerins mit Fettsäuren, nämlich beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen dar. Sie folgen der Formel (IV),



in der R^7CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^7CO , x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall mit der Maßgabe steht, daß mindestens einer der

beiden Reste R^8 und R^9 Wasserstoff darstellt. Typische Beispiele sind Laurinsäuremonoglycerid, Laurinsäurediglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuretriglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Palmitinsäuretriglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Stearinsäurediglycerid, Isostearinsäuremonoglycerid, Isostearinsäurediglycerid, Ölsäuremonoglycerid, Ölsäurediglycerid, Talgfettsäuremonoglycerid, Talgfettsäurediglycerid, Behensäuremonoglycerid, Behensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäurediglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können.

- **Mehrwertige Carbonsäure- und Hydroxycarbonsäureester.** Als Perlglanzwachse kommen weiterhin Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen in Frage. Als Säurekomponente dieser Ester kommen beispielsweise Malonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und insbesondere Bernsteinsäure sowie Äpfelsäure, Citronensäure und insbesondere Weinsäure und deren Mischungen in Betracht. Die Fettalkohole enthalten 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 16 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Die Ester können als Voll- oder Partialester vorliegen, vorzugsweise werden Mono- und vor allem Diester der Carbon- bzw. Hydroxycarbonsäuren eingesetzt. Typische Beispiele sind Bernsteinsäuremono- und -dilaurylester, Bernsteinsäuremono- und -dicetearylester, Bernsteinsäuremono- und -distearylester, Weinsäuremono- und -dilaurylester, Weinsäuremono- und -dikokosalkylester, Weinsäuremono- und -dicetearylester, Citronensäuremono-, -di- und -trilaurylester, Citronensäuremono-, -di- und -trikokosalkylester sowie Citronensäuremono-, -di- und -tricetearylester.
- **Fettalkohole.** Als weitere Gruppe von Perlglanzwachsen können langkettige Fettalkohole eingesetzt werden, die der Formel (V) folgen,



(V)

in der R^{10} für einen linearen Alkylrest mit 24 bis 48, vorzugsweise 32 bis 36 Kohlenstoffatomen steht. Bei den genannten Stoffen handelt es sich in der Regel um Oxidationsprodukte langkettiger Paraffine.

- **Fettketone.** Fettketone, die als Komponente (a) in Betracht kommen, folgen vorzugsweise der Formel (VI),



(VI)

in der R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 24 und vorzugsweise 32 bis 48 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Ketone können nach Verfahren des Stands der Technik hergestellt werden, beispielsweise durch Pyrolyse der entsprechenden Fettsäure-Magnesiumsalze. Die Ketone können symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein, vorzugsweise unterscheiden sich die beiden Reste R^{11} und R^{12} aber nur um ein Kohlenstoffatom und leiten sich von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen ab. Dabei zeichnet sich Stearon durch besonders vorteilhafte Perlganzeigenschaften aus.

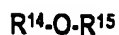
- **Fettaldehyde.** Als Perlglanzwachse geeignete Fettaldehyde entsprechen der Formel (VII),



(VII)

in der $R^{13}\text{CO}$ für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 24 bis 48, vorzugsweise 28 bis 32 Kohlenstoffatomen steht.

- **Fettether.** Als Perlglanzwachse kommen ferner Fettether der Formel (VIII) in Frage,



(VIII)

in der R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 24 und vorzugsweise 32 bis 48 Kohlenstoffatome aufweisen. Fettether der genannten Art werden üblicherweise durch saure Kondensation der entsprechenden Fettalkohole hergestellt. Fettether mit besonders vorteilhaften Perlganzeigenschaften werden durch Kondensation von Fettalkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Cetylalkohol, Cetearylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Behenylalkohol und/oder Erucylalkohol erhalten.

- **Fettcarbonate.** Als Komponente (a) kommen weiterhin Fettcarbonate der Formel (IX) in Betracht,

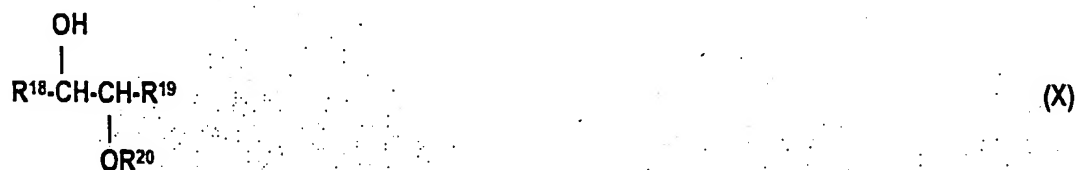


(IX)

in der R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen, mit der Maßgabe, daß sie in Summe mindestens 24 und vorzugsweise 32 bis 48 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Stoffe werden erhalten, indem man beispielsweise Dimethyl-

oder Diethylcarbonat mit den entsprechenden Fettalkoholen in an sich bekannter Weise umestert. Demzufolge können die Fettcarbonate symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein. Vorzugsweise werden jedoch Carbonate eingesetzt, in denen R¹⁶ und R¹⁷ gleich sind und für Alkylreste mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen. Besonders bevorzugt sind Umesterungsprodukte von Dimethyl- bzw. Diethylcarbonat mit Cetylalkohol, Cetearylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Behenylalkohol und/ oder Erucylalkohol in Form ihrer Mono- und Diester bzw. deren technischen Mischungen.

- **Fettsäuren.** Für diesen Zweck kommen aliphatische; gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit 16 bis 30 Kohlenstoffen in Frage, wie beispielsweise Stearinsäure, Cetylstearinsäure, Hydroxystearinsäure und Behensäure sowie deren technische Gemische.
- **Epoxidringöffnungsprodukte.** Bei den Ringöffnungsprodukten handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch säurekatalysierte Umsetzung von endständigen oder innenständigen Olefinepoxiden mit aliphatischen Alkoholen hergestellt werden. Die Reaktionsprodukte folgen vorzugsweise der Formel (X),



in der R¹⁸ und R¹⁹ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoffatome von R¹⁸ und R¹⁹ im Bereich von 10 bis 20 liegt und R²⁰ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder den Rest eines Polyols mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Typische Beispiele sind Ringöffnungsprodukte von α -Dodecenepoxid, α -Hexadecenepoxid, α -Octadecenepoxid, α -Eicosenepoxid, α -Docosenepoxid, i-Dodecenepoxid, i-Hexadecenepoxid, i-Octadecenepoxid, i-Eicosenepoxid und/oder i-Docosenepoxid mit Laurylalkohol, Kokosfettalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Cetearylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Behenylalkohol und/oder Erucylalkohol. Vorzugsweise werden Ringöffnungsprodukte von Hexa- und/oder Octadecenepoxiden mit Fettalkoholen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Werden anstelle der Fettalkohole Polyole für die Ringöffnung eingesetzt, so handelt es sich beispielsweise um folgende Stoffe: Glycerin; Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton; technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglycerin-gehalt von 40 bis 50 Gew.-%, Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylethan, Trimethy-

lolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit; Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid; Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit, Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose; Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin. Die erfindungsgemäßen Perlganzkonzentrate können die Perlganzwachse in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% enthalten.

Polyole

Polyole, die im Sinne der Erfindung als Komponente (d) in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Die erfindungsgemäßen Perlganzkonzentrate können die Polyole, vorzugsweise Glycerin, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.0000 in Mengen von 0 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 15 und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% enthalten.

Herstellverfahren

In einer bevorzugten Ausführungsform, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, erfolgt die Herstellung der Perlglanzkonzentrate, indem man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt. Ferner ist es möglich, eine konzentrierte wäßrige (Anion-)Tensidpaste vorzulegen, das Perlglanzwachs in der Wärme einzurühren und die Mischung anschließend mit weiterem Wasser auf die gewünschte Konzentration zu verdünnen oder das Vermischen in Gegenwart polymerer hydrophiler Verdickungsmittel, wie etwa Hydroxypropylcellulosen, Xanthan Gum oder Polymeren vom Carbomer-Typ durchzuführen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate eignen sich zur Einstellung einer Trübung in oberflächenaktiven Zubereitungen wie vorzugsweise Haarshampoos oder manuellen Geschirrspülmitteln. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung getrübler und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40°C die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate in einer Menge von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von alkoxylierten Carbon säureestern als nichtionische Emulgatoren zur Herstellung von wäßrigen Perlglanzkonzentraten.

Die Perlglanzkonzentrate können weiterhin zur Herstellung von oberflächenaktiven Zubereitungen, wie Wasch-, Reinigungs- und Wäscheweichspülmittel und kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen zur Pflege und Reinigung von Haut, Haaren, Mund und Zähnen, wie beispielsweise Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Crèmes, Gele, Lotionen, alkoholische und wäßrig/ alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/ Fett-Massen, Stiftpräparaten, Pudern oder Salben dienen. Diese Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside (s.o), Ölkörper, Überfettungsmittel, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Als **Ölkörper** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vor-

zugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Ester von verzweigten C_6 - C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, wie z.B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylrucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Cetylerucat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Steylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, Isostearylstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, Oleylstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyleleat, Behenylbehenat, Behenylrucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Erucyleleat, Erucylbehenat und Erucylrucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_6 - C_{10} -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C_6 - C_{18} -Fettsäuren, Ester von C_6 - C_{22} -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C_2 - C_{12} -Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C_6 - C_{22} -Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C_6 - C_{22} -Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten.

Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalone® von Sigma), Polyacryla-

mide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR 2252840 A** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, un- vernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylamino-ethylmethacrylat/2-Hydroxypropyl-methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in **Cosm.Toil.** 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. natürliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reis-keimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z.B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage.

Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Kosmetische **Deodorantien** (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend enthalten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker fungieren.

Als **keimhemmende Mittel** sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)phenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-Iod-2-propinylbutylcarbamate, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

Als **Enzyminhibitoren** sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipin-

säuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

Als **Geruchsabsorber** eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, daß dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylaminoglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evermyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Antitranspirantien (Antiperspirantien) reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen.

Wässrige oder wasserfreie Formulierungen von Antitranspirantien enthalten typischerweise folgende Inhaltsstoffe:

- adstringierende Wirkstoffe,
- Ölkomponenten,
- nichtionische Emulgatoren,
- Coemulgatoren,
- Konsistenzgeber,
- Hilfsstoffe wie z. B. Verdicker oder Komplexmierungsmittel und/oder
- nichtwässrige Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.

Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2, Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium-Zirkonium-Trichlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-tetrachlorhydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin.

Daneben können in Antitranspirantien übliche öllösliche und wasserlösliche Hilfsmittel in geringeren Mengen enthalten sein. Solche öllöslichen Hilfsmittel können z.B. sein:

- entzündungshemmende, hautschützende oder wohlriechende ätherische Öle,
- synthetische hautschützende Wirkstoffe und/oder
- öllösliche Parfümöle.

Übliche wasserlösliche Zusätze sind z.B. Konservierungsmittel, wasserlösliche Duftstoffe, pH-Wert-Stellmittel, z.B. Puffergemische, wasserlösliche Verdickungsmittel, z.B. wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere wie z.B. Xanthan-Gum, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon oder hochmolekulare Polyethylenoxide.

Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

Als **Quellmittel** für wässrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkyl-modifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead in **Cosm.Toil.** 108, 95 (1993) entnommen werden.

Unter **UV-Lichtschutzfaktoren** sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der **EP 0693471 B1** beschrieben;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der **EP 0818450 A1** beschrieben oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB);
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der **EP 0694521 B1** beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-borylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-boryliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen, wie beschrieben in der **DE 19712033 A1** (BASF). Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage.

Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in **SÖFW-Journal 122, 543 (1996)** zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der **Antioxidantien** eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajaharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Hamsäure und deren Derivate, Man-

nose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO , ZnSO_4) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden:

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Ethyl Butylacetylaminopropionate in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxy-aceton.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutytrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkane mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrall, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrené Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon,

Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation **"Kosmetische Färbemittel"** der **Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt - oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Beispiele 1 bis 6, Vergleichsbeispiel V1. Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate 1 bis 6 sowie die Vergleichsmischung V1 wurden 14 Tage bei 40°C gelagert und die Viskosität nach der Brookfield-Methode in einem RVT-Viskosimeter (23 °C, 10 Upm, Spindel 5) bestimmt. Anschließend wurden wäßrige Haarshampooformulierungen durch Vermischen der Einsatzstoffe bei 20°C zubereitet, die jeweils 2 g Perlglanzkonzentrat, 15 g Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Natriumsalz, 3 g Dimethylpolysiloxan, 5 g Kokosalkylglucosid und 1,5 g Esterquat (Wasser ad 100 Gew.-%) enthielten. Die Feinteiligkeit der Perlglanzkristalle in den Haarshampoos wurde unter dem Mikroskop visuell auf einer Skala von 1 = sehr feine Kristalle bis 5 = grobe Kristalle beurteilt. Die Beurteilung des Perlglanzes erfolgte ebenfalls auf einer Skala von 1 = brillant bis 5 = stumpf; die Trübung wurde visuell bestimmt und mit (+) = trüb oder (-) = trübungsfrei beurteilt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; alle Mengenangaben verstehen sich als Gew.-%

Tabelle 1
Zusammensetzung und Performance von Perlglanzkonzentraten

| Zusammensetzung | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | V1 |
|--|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C _{12H₁₄} Fettsäure + 7 EO-methylester | 45 | 25 | 20 | 20 | 20 | 20 | - |
| Sodium Laureth Sulfate | - | 15 | 10 | 20 | 40 | 40 | 45 |
| Coco Glucosides | 9 | 9 | - | 15 | 9 | 9 | 9 |
| Cocamidopropyl Betaine | 5 | 5 | 5 | 4 | 5 | - | 5 |
| Laureth-4 | 5 | 10 | - | - | 5 | 5 | 5 |
| Ethylenglycol Distearate | 20 | 20 | 10 | 10 | - | - | 20 |
| Glyceryl Stearate | - | - | 10 | - | - | - | - |
| Distearylether | - | - | - | 10 | 15 | - | - |
| Behenic Acid | - | - | - | - | - | 25 | - |
| Glycerin | 5 | - | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Wasser | ad 100 | | | | | | |
| Viskosität der Konzentrate [mPas] | | | | | | | |
| - nach 1 d, 40 °C | 9.000 | 9.100 | 4.900 | 8.500 | 9.000 | 5.400 | 9.500 |
| - nach 14 d, 40 °C | 8.900 | 8.800 | 3.800 | 8.100 | 9.400 | 6.400 | 7.200 |
| Perlglanz in der Formulierung | | | | | | | |
| - Brillanz | 1,4 | 1,3 | 1,0 | 1,4 | 1,3 | 1,2 | 2,5 |
| - Feinteiligkeit | 1,6 | 1,7 | 1,2 | 1,2 | 1,6 | 1,1 | 3,0 |
| - Trübung | - | - | - | - | - | - | + |

Rezepturbeispiele (Mengenangaben als Gew.-%, Wasser ad 100)

| Shampoo (I) | |
|--------------------------------------|------|
| Sodium Laureth Sulfate | 25,0 |
| Coco Glucosides | 5,0 |
| Cocamidopropyl Betaine | 8,0 |
| Kationisches Weizenproteinhydrolysat | 3,0 |
| Laureth-2 (NRE) | 1,5 |
| Perglanzkonzentrat gemäß Beispiel 1 | 1,0 |
| PPG-2-Cetareth-9 | 1,0 |
| Parfümöl | 5,0 |

| Shampoo (II) | |
|--------------------------------------|------|
| Sodium Laureth Sulfate | 11,0 |
| Disodium Laureth Sulfosuccinate | 7,0 |
| Coco Glucosides | 4,0 |
| Kationisches Weizenproteinhydrolysat | 1,0 |
| Perglanzkonzentrat gemäß Beispiel 2 | 1,0 |
| Hydrolyzed Collagen | 2,0 |
| NaCl | 1,6 |

| Shampoo (III) | |
|--|------|
| Coco Glucosides (and) Sodium Laureth Sulfate | 16,0 |
| Perglanzkonzentrat gemäß Beispiel 3 | 1,0 |
| Kationisches Weizenproteinhydrolysat | 2,0 |
| NaCl | 2,0 |

| Shampoo (IV) | |
|--|------|
| Coco Glucosides (and) Sodium Laureth Sulfate | 17,0 |
| Hydrolyzed Collagen | 2,0 |
| Kationisches Weizenproteinhydrolysat | 2,0 |
| Glycerin (86 Gew.-%ig) | 1,0 |
| Perglanzkonzentrat gemäß Beispiel 4 | 3,0 |
| NaCl | 2,2 |

| | |
|--------------------------------------|------|
| Shampoo (V) | |
| Sodium Laureth Sulfate | 11,0 |
| Coco Glucosides | 6,0 |
| Hydrolyzed Collagen | 2,0 |
| Kationisches Weizenproteinhydrolysat | 2,0 |
| Perlganzkonzentrat gemäß Beispiel 1 | 3,0 |
| NaCl | 3,0 |

Patentansprüche

1. Wäßrige Perlglanzkonzentrate, enthaltend - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil -
 - (a) 1 bis 99 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester,
 - (b) 0 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren,
 - (c) 1 bis 50 Gew.-% Perlglanzwachse,
 - (d) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Perlglanzkonzentrate nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten,



in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 30 C-Atomen, $Alko$ für Alkylenoxid, n für Zahlen von 1 bis 30 und R^2 für einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht.

3. Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten, in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, $Alko$ für Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, n für Zahlen von 5 bis 20 und R^2 für Methyl steht.
4. Perlglanzkonzentrate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Triglyceride; $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte; Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierten Analoga; Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; Polyolestem; Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärte-

tes Ricinusöl; Partialestern auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen sowie Polyglucosiden; Mono-, Di- und/oder Trialkyl(ether)phosphaten und deren Salzen; Wollwachsalkoholen; Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren; Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkoholen; sowie Polyalkylen-glycolen.

5. Perlglanzkonzentrate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Emulgatoren vom Typ der zwitterionischen Tenside und/oder Esterquats enthalten.
6. Perlglanzkonzentrate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (c) Perlglanzwachse enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylenglycolestern, Fettsäurealkanolamiden, Partialglyceriden, Estern von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Fettalkoholen, Fettketonen, Fettaldehyden, Fettethern und/oder Fettcarbonaten, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren mit 16 bis 30 Kohlenstoffatomen; sowie Ringöffnungsprodukten von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen.
7. Perlglanzkonzentrate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (d) 0,1 bis 40 Gew.-% Glycerin, 1,2-Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol und/ oder Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 1.000 Dalton enthalten.
8. Verfahren zur Herstellung zur Herstellung von Perlglanzkonzentraten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Mischung aus den Komponenten (a), (b) und (c) herstellt, auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der erforderlichen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.
9. Verfahren zur Herstellung getrübler und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher grenzflächenaktiver Stoffe, bei dem man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40 °C Perlglanzkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 7 in einer Menge von 0,5 bis 40 Gew.-% der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

10. Verwendung von alkoxylierten Carbonsäureestern als anionische Emulgatoren zur Herstellung von wäßrigen Perglankonzentraten.

Wäßrige Perlglanzkonzentrate

Zusammenfassung

Es werden neue wäßrige Perlglanzkonzentrate vorgeschlagen, enthaltend - bezogen auf den nicht-wäßrigen Anteil -

- (a) 1 bis 99 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester,
- (b) 0 bis 90 Gew.-% anionische, nichtionische, kationische, ampholytische und/oder zwitterionische Emulgatoren,
- (c) 1 bis 50 Gew.-% Perlglanzwachse sowie
- (c) 0 bis 40 Gew.-% Polyole,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/07328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/50 C11D1/825 C11D1/94 C11D1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 323 594 A (KAO CORP) 12 July 1989 (1989-07-12) claims | 1 |
| Y | EP 0 661 043 A (KAO CORP) 5 July 1995 (1995-07-05) * see also the whole document * table 3 | 1-10 |
| Y | WO 99 09944 A (ANSMANN ACHIM ;FABRY BERND (DE); HENKEL KGAA (DE); KAWA ROLF (DE);) 4 March 1999 (1999-03-04) claims 1,4-9 | 1-10 |
| Y | DE 196 21 681 A (HENKEL KGAA) 4 December 1997 (1997-12-04) the whole document | 1-10 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 January 2001

Date of mailing of the international search report

29/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Minas, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/07328

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | DE 38 43 572 A (HENKEL KGAA) 28 June 1990 (1990-06-28) cited in the application the whole document | 1-10 |
| Y | DE 41 03 551 A (HENKEL KGAA) 13 August 1992 (1992-08-13) cited in the application the whole document | 1-10 |
| A | US 5 220 046 A (LEACH BRUCE E ET AL) 15 June 1993 (1993-06-15) * see also the whole document * column 1, line 13 | 1-10 |
| A | DE 197 05 862 C (HENKEL KGAA) 25 June 1998 (1998-06-25) page 1, line 45 - line 55 page 6, line 15 - line 25 | 8,9 |
| A | DE 195 39 090 A (HENKEL KGAA) 24 April 1997 (1997-04-24) the whole document | 1-10 |
| T | DE 198 30 267 A (HENKEL KGAA) 13 January 2000 (2000-01-13) page 1, line 5 - page 2, line 23 | 1-10 |
| T | DE 198 43 384 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 23 March 2000 (2000-03-23) the whole document | 1-10 |
| T | DE 199 21 187 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 16 November 2000 (2000-11-16) the whole document | 8,9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07328

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0323594 A | 12-07-1989 | JP 1176445 A | 12-07-1989 |
| | | JP 1925239 C | 25-04-1995 |
| | | JP 6053222 B | 20-07-1994 |
| | | AT 96012 T | 15-11-1993 |
| | | DE 3885079 D | 25-11-1993 |
| | | DE 3885079 T | 19-05-1994 |
| | | ES 2047018 T | 16-02-1994 |
| | | HK 103694 A | 07-10-1994 |
| | | PH 25416 A | 01-07-1991 |
| | | SG 112294 G | 25-11-1994 |
| | | US 4959206 A | 25-09-1990 |
| EP 0661043 A | 05-07-1995 | JP 7197083 A | 01-08-1995 |
| | | US 5554315 A | 10-09-1996 |
| WO 9909944 A | 04-03-1999 | DE 19736906 A | 04-03-1999 |
| | | DE 19741911 C | 14-01-1999 |
| | | DE 19810888 A | 14-10-1999 |
| | | AU 8807698 A | 22-02-1999 |
| | | AU 9263198 A | 16-03-1999 |
| | | AU 9435498 A | 16-03-1999 |
| | | WO 9906518 A | 11-02-1999 |
| | | WO 9909943 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910468 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910457 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9909940 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910463 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910458 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910460 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910309 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910469 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910471 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910470 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9909938 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910319 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910461 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9909935 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910459 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9909942 A | 04-03-1999 |
| | | EP 1007613 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1007619 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1007614 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1007500 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1006992 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1007508 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1007620 A | 14-06-2000 |
| DE 19621681 A | 04-12-1997 | AU 722400 B | 03-08-2000 |
| | | AU 2959797 A | 05-01-1998 |
| | | CA 2257257 A | 11-12-1997 |
| | | CN 1219865 A | 16-06-1999 |
| | | WO 9746209 A | 11-12-1997 |
| | | EP 0910328 A | 28-04-1999 |
| | | JP 2000514410 T | 31-10-2000 |
| DE 3843572 A | 28-06-1990 | AT 86096 T | 15-03-1993 |
| | | AU 625976 B | 23-07-1992 |
| | | AU 4666589 A | 01-08-1990 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07328

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| DE 3843572 A | | BR 8907848 A | 22-10-1991 |
| | | CA 2006248 A | 23-06-1990 |
| | | DE 58903673 D | 08-04-1993 |
| | | DK 107891 A | 06-06-1991 |
| | | WO 9007323 A | 12-07-1990 |
| | | EP 0376083 A | 04-07-1990 |
| | | EP 0449904 A | 09-10-1991 |
| | | ES 2053936 T | 01-08-1994 |
| | | JP 2641801 B | 20-08-1997 |
| | | JP 4502636 T | 14-05-1992 |
| | | KR 145316 B | 15-07-1998 |
| | | MX 170536 B | 30-08-1993 |
| | | US 5711899 A | 27-01-1998 |
| DE 4103551 A | 13-08-1992 | AT 125149 T | 15-08-1995 |
| | | AU 652027 B | 11-08-1994 |
| | | AU 1174492 A | 07-09-1992 |
| | | BR 9205543 A | 03-05-1994 |
| | | CA 2103578 A | 07-08-1992 |
| | | DE 59202960 D | 24-08-1995 |
| | | DK 570398 T | 04-12-1995 |
| | | WO 9213512 A | 20-08-1992 |
| | | EP 0570398 A | 24-11-1993 |
| | | ES 2074871 T | 16-09-1995 |
| | | GR 3017037 T | 30-11-1995 |
| | | JP 6504781 T | 02-06-1994 |
| | | KR 219254 B | 01-09-1999 |
| | | MX 9200512 A | 01-08-1992 |
| US 5220046 A | 15-06-1993 | AU 2569192 A | 16-03-1993 |
| | | CA 2116005 A | 04-03-1993 |
| | | CN 1071413 A, B | 28-04-1993 |
| | | DE 69211141 D | 04-07-1996 |
| | | DE 69211141 T | 14-11-1996 |
| | | EP 0600038 A | 08-06-1994 |
| | | MX 9204865 A | 01-05-1993 |
| | | WO 9304030 A | 04-03-1993 |
| | | US 5386045 A | 31-01-1995 |
| DE 19705862 C | 25-06-1998 | AU 6099898 A | 08-09-1998 |
| | | WO 9836048 A | 20-08-1998 |
| | | FR 2759607 A | 21-08-1998 |
| DE 19539090 A | 24-04-1997 | AU 7289096 A | 15-05-1997 |
| | | WO 9715648 A | 01-05-1997 |
| DE 19830267 A | 13-01-2000 | WO 0002983 A | 20-01-2000 |
| DE 19843384 A | 23-03-2000 | WO 0017295 A | 30-03-2000 |
| DE 19921187 A | 16-11-2000 | WO 0068355 A | 16-11-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International: Aktenzeichen
PCT/EP 00/07328

| | | |
|---|---|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/50 C11D1/825 C11D1/94 C11D1/14 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K C11D | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP 0 323 594 A (KAO CORP) 12. Juli 1989 (1989-07-12) Ansprüche | 1 |
| Y | EP 0 661 043 A (KAO CORP) 5. Juli 1995 (1995-07-05) * siehe auch das gesamte Dokument * Tabelle 3 | 1-10 |
| Y | WO 99 09944 A (ANSMANN ACHIM ; FABRY BERND (DE); HENKEL KGAA (DE); KAWA ROLF (DE);) 4. März 1999 (1999-03-04) Ansprüche 1,4-9 | 1-10 |
| Y | DE 196 21 681 A (HENKEL KGAA) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) das ganze Dokument | 1-10 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Januar 2001 | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 29/01/2001 |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Beauftragter Minas, S |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen

PCT/EP 00/07328

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | DE 38 43 572 A (HENKEL KGAA) 28. Juni 1990 (1990-06-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- | 1-10 |
| Y | DE 41 03 551 A (HENKEL KGAA) 13. August 1992 (1992-08-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- | 1-10 |
| A | US 5 220 046 A (LEACH BRUCE E ET AL) 15. Juni 1993 (1993-06-15) * siehe auch das gesamte Dokument * Spalte 1, Zeile 13 --- | 1-10 |
| A | DE 197 05 862 C (HENKEL KGAA) 25. Juni 1998 (1998-06-25) Seite 1, Zeile 45 - Zeile 55 Seite 6, Zeile 15 - Zeile 25 --- | 8,9 |
| A | DE 195 39 090 A (HENKEL KGAA) 24. April 1997 (1997-04-24) das ganze Dokument --- | 1-10 |
| T | DE 198 30 267 A (HENKEL KGAA) 13. Januar 2000 (2000-01-13) Seite 1, Zeile 5 - Seite 2, Zeile 23 --- | 1-10 |
| T | DE 198 43 384 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 23. März 2000 (2000-03-23) das ganze Dokument --- | 1-10 |
| T | DE 199 21 187 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 16. November 2000 (2000-11-16) das ganze Dokument ----- | 8,9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Kennzeichen
PCT/EP 00/07328

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0323594 A | 12-07-1989 | JP 1176445 A | 12-07-1989 |
| | | JP 1925239 C | 25-04-1995 |
| | | JP 6053222 B | 20-07-1994 |
| | | AT 96012 T | 15-11-1993 |
| | | DE 3885079 D | 25-11-1993 |
| | | DE 3885079 T | 19-05-1994 |
| | | ES 2047018 T | 16-02-1994 |
| | | HK 103694 A | 07-10-1994 |
| | | PH 25416 A | 01-07-1991 |
| | | SG 112294 G | 25-11-1994 |
| | | US 4959206 A | 25-09-1990 |
| EP 0661043 A | 05-07-1995 | JP 7197083 A | 01-08-1995 |
| | | US 5554315 A | 10-09-1996 |
| WO 9909944 A | 04-03-1999 | DE 19736906 A | 04-03-1999 |
| | | DE 19741911 C | 14-01-1999 |
| | | DE 19810888 A | 14-10-1999 |
| | | AU 8807698 A | 22-02-1999 |
| | | AU 9263198 A | 16-03-1999 |
| | | AU 9435498 A | 16-03-1999 |
| | | WO 9906518 A | 11-02-1999 |
| | | WO 9909943 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910468 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910457 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9909940 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910463 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910458 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910460 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910309 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910469 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910471 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910470 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9909938 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910319 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910461 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9909935 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9910459 A | 04-03-1999 |
| | | WO 9909942 A | 04-03-1999 |
| | | EP 1007613 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1007619 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1007614 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1007500 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1006992 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1007508 A | 14-06-2000 |
| | | EP 1007620 A | 14-06-2000 |
| DE 19621681 A | 04-12-1997 | AU 722400 B | 03-08-2000 |
| | | AU 2959797 A | 05-01-1998 |
| | | CA 2257257 A | 11-12-1997 |
| | | CN 1219865 A | 16-06-1999 |
| | | WO 9746209 A | 11-12-1997 |
| | | EP 0910328 A | 28-04-1999 |
| | | JP 2000514410 T | 31-10-2000 |
| DE 3843572 A | 28-06-1990 | AT 86096 T | 15-03-1993 |
| | | AU 625976 B | 23-07-1992 |
| | | AU 4666589 A | 01-08-1990 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Kennzeichen

PCT/EP 00/07328

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| DE 3843572 A | | BR 8907848 A CA 2006248 A DE 58903673 D DK 107891 A WO 9007323 A EP 0376083 A EP 0449904 A ES 2053936 T JP 2641801 B JP 4502636 T KR 145316 B MX 170536 B US 5711899 A | 22-10-1991 23-06-1990 08-04-1993 06-06-1991 12-07-1990 04-07-1990 09-10-1991 01-08-1994 20-08-1997 14-05-1992 15-07-1998 30-08-1993 27-01-1998 |
| DE 4103551 A | 13-08-1992 | AT 125149 T AU 652027 B AU 1174492 A BR 9205543 A CA 2103578 A DE 59202960 D DK 570398 T WO 9213512 A EP 0570398 A ES 2074871 T GR 3017037 T JP 6504781 T KR 219254 B MX 9200512 A | 15-08-1995 11-08-1994 07-09-1992 03-05-1994 07-08-1992 24-08-1995 04-12-1995 20-08-1992 24-11-1993 16-09-1995 30-11-1995 02-06-1994 01-09-1999 01-08-1992 |
| US 5220046 A | 15-06-1993 | AU 2569192 A CA 2116005 A CN 1071413 A, B DE 69211141 D DE 69211141 T EP 0600038 A MX 9204865 A WO 9304030 A US 5386045 A | 16-03-1993 04-03-1993 28-04-1993 04-07-1996 14-11-1996 08-06-1994 01-05-1993 04-03-1993 31-01-1995 |
| DE 19705862 C | 25-06-1998 | AU 6099898 A WO 9836048 A FR 2759607 A | 08-09-1998 20-08-1998 21-08-1998 |
| DE 19539090 A | 24-04-1997 | AU 7289096 A WO 9715648 A | 15-05-1997 01-05-1997 |
| DE 19830267 A | 13-01-2000 | WO 0002983 A | 20-01-2000 |
| DE 19843384 A | 23-03-2000 | WO 0017295 A | 30-03-2000 |
| DE 19921187 A | 16-11-2000 | WO 0068355 A | 16-11-2000 |